

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **79102523.2**

⑤① Int. Cl.³: **C 07 C 47/127**
C 07 C 45/29

⑱ Anmeldetag: **18.07.79**

⑳ Priorität: **24.07.78 DE 2832405**

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.80 Patentblatt 80/3

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

㉓ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

㉔ Erfinder: **Engelbach, Heinz, Dr.**
Kropzburgstrasse 24
D-6703 Limburgerhof(DE)

㉕ Erfinder: **Sprague, Michael Jolyon, Dr. Chem.**
Lachner Strasse 3
D-6800 Mannheim 1(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Glyoxal aus Äthylenglykol.

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Glyoxal durch Dampfphasenoxidation von Äthylenglykol mit Sauerstoff an einem Kupfer enthaltenden Oxidationskatalysator bei höherer Temperatur und in Gegenwart einer unter den Reaktionsbedingungen flüchtigen Phosphorverbindung, wobei die Phosphormenge (berechnet P), bezogen auf die Gewichtsmenge an Äthylenglykol, 1 bis 100 ppm beträgt.

EP 0 007 570 A1

Verfahren zur Herstellung von Glyoxal aus Äthylenglykol

Aus den U.S.-Patentschriften 2 339 282 und 2 339 346 bis
2 339 348 ist bekannt, daß man aus Äthylenglykol durch
5 Dampfphasenoxidation in Gegenwart von Sauerstoff an Katalysatoren auf Basis von Kupfer oder Kupferoxid bei Temperaturen von 225 bis 450°C Glyoxal herstellen kann. Setzt man den kupferhaltigen Katalysatoren entsprechend den Angaben der DT-OS 1 923 048 Germanium, Zinn, Blei, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut zu, so werden Glykolausbeuten bis zu 72 % erzielt. Nach dem Verfahren der
10 DT-OS 2 634 439 werden der gasförmigen Mischung Bromverbindungen zugesetzt.

15 Ein erheblicher Nachteil bei diesen bekannten Verfahren ergibt sich aus der Tatsache, daß die Katalysatoren relativ rasch altern, so daß die Ausbeute alsbald abfällt. So wurde festgestellt, daß die Glyoxalausbeute bei Verwendung von Kupferdrehspänen als Katalysator bei 310°C und kontinuierlichem Betrieb schon nach einer 73 stündigen Laufzeit von
20 ca. 68 auf ca. 59 % abfällt. Wird ein in der DT-OS 1 923 048 beschriebener Katalysator für die Oxidation von Äthylenglykol zu Glyoxal herangezogen, so fällt nach den Angaben der DT-OS 2 158 343 die Katalysatorselektivität bei einer
25 700 stündigen Betriebsdauer von einem Anfangswert von 60 bis 64 % auf 55 %. Aus DT-OS 2 158 344 geht hervor, daß nach 18 Tagen Betriebsdauer die Selektivität eines in der DT-OS

1 923 048 beschriebenen Katalysators von anfänglich 58 auf 7
54 % gesunken ist. Um kupferhaltige Katalysatoren zu
regenerieren, hat man vorgeschlagen sie unter Unterbrechung
der normalen Betriebsweise entweder oxidierend oder reduzie-
5 rend zu behandeln. Nach den Angaben der DT-OS 2 158 343
wird ein Cu-Ag-P-Katalysator nach 700 Stunden Laufzeit
durch eine 12 stündige Reduktion bei 450°C regeneriert. In
der DT-OS 2 158 344 wird die Regenerierung eines Cu-P-Kata-
lysatoren nach einer 18 tägigen Laufzeit beschrieben, bei
10 der über den Katalysator mindestens 1 Tag Sauerstoffüberschuß
geleitet wird.

Diese Regenerierverfahren haben den Nachteil, daß sie mit
einem Produktionsausfall verbunden sind und aufwendige Si-
15 cherheitsmaßnahmen erfordern, um die Vermischung der zum
Regenerieren verwendeten Luft mit dem Reaktionsgas auszu-
schließen.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Herstellung von Gly-
20 oxal durch Dampfphasenoxidation von Äthylenglykol mit ei-
nem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart von Kupfer
enthaltenden Oxidationskatalysatoren bei erhöhter Tempe-
ratur die Lebensdauer der Katalysatoren erheblich verlän-
gern kann, wenn man die Dampfphasenoxidation in Gegenwart
25 einer unter den Reaktionsbedingungen flüchtigen Phosphor-
verbindung durchführt, wobei die Phosphormenge (berechnet P),
bezogen auf die Gewichtsmenge an Äthylenglykol, 1 bis
100 ppm beträgt.

30 Überraschenderweise entfaltet Phosphor nur in Form der unter
den Reaktionsbedingungen flüchtigen Verbindungen diese vor-
teilhafte Wirkung, wobei bereits sehr kleine P-Mengen genü-
gen. Vorzugsweise beträgt die Phosphormenge (berechnet P),
bezogen auf die Gewichtsmenge an Äthylenglykol, 2 bis 25 ppm.

35

Man wählt zweckmäßig solche Phosphorverbindungen aus, die einen ähnlichen Siedepunkt wie Äthylenglykol haben. Geeignete Phosphorverbindungen sind z.B. Trimethylphosphat, Triäthylphosphat, Tri-iso-propylphosphat, Tri-n-propylphosphat, Trimethylphosphit, Triäthylphosphit, Triäthylphosphin-oxid, Methylphosphonsäurediäthylester, Methylphosphonsäuredimethylester oder Äthylphosphonsäurediäthylester.

Die Dampfphasenoxidation des Äthylenglykols mit dem Sauerstoff enthaltenden Gas an den Kupfer enthaltenden Katalysatoren führt man auf an sich bekannte Weise, z.B. bei Temperaturen bei ca. 225° bis ca. 500°C, durch. Als Kupfer enthaltende Katalysatoren sind beispielsweise metallisches Kupfer, kupferhaltige Legierungen oder Verbindungen mit Metallen oder Nichtmetallen geeignet, wie Kupferphosphide, Kupferbronzen oder Legierungen des Kupfers mit Silber und/oder Gold, Kupfererze wie Malachit und Kupferverbindungen, die während der Reaktion ganz oder teilweise zu Kupfer reduziert werden können, wie Kupfer (I) oxid, Kupfer (II) oxid, und Verbindungen, die beim Erhitzen in Kupferoxide übergehen, wie Kupfernitrat und Kupferazetat. Ferner sind auch Kupferphosphat und Kupferantimonat geeignet. Den kupferhaltigen Verbindungen können zusätzlich noch andere Metall- oder Nichtmetalloxide wie die Oxide von Zink, Chrom, Phosphor, Antimon, Zinn und Wismut beigemischt sein. Die kupferhaltigen katalytische Masse kann auch auf einem inerten Träger aufgebracht werden oder gegebenenfalls mit einem inerten Material verdünnt werden. Der Katalysator kann gegebenenfalls auch vor dem Einsatz einer reduzierenden Behandlung unterworfen werden.

Bevorzugt sind kupferhaltige Katalysatoren, die keine große innere Oberfläche besitzen, beispielsweise solche mit einer Oberfläche von unter 50 m² pro g. Besonderes technisches Interesse haben metallisches Kupfer und Legierungen, die

Kupfer als einen wesentlichen Bestandteil enthalten. Man wendet sie z.B. in Form von Drehspänen, Drahtgeweben, Gazeen oder auch als Trägerkatalysatoren mit einem z.B. oberflächenarmen, inerten Träger an.

5

Das Verfahren wird z.B. so ausgeführt, daß man ein gasförmiges Gemisch aus Äthylenglykol und Wasser (Wassergehalt 0,1 bis 99 %) zusammen mit Sauerstoff in einer Menge zwischen ca. 0,5 und 2,0 Mol, bezogen auf 1 Mol eingesetztes Äthylenglykol, eventuell zusammen mit Stickstoff (0 bis 99 Volumen-% des Gesamtgasgemisches) über den auf 225 bis 500°C gehaltenen Katalysator leitet, wobei man die flüchtige Phosphorverbindung dem gasförmigen Ausgangsgemisch vorher zusetzt. Das den Reaktor verlassende gasförmige Produktgemisch wird wie üblich mit Wasser ausgewaschen.

10
15

Beispiel 1

25,25 Teile Kupferdrehspäne werden in einem Röhrenreaktor aus V2A-Stahl mit einem inneren Rohrdurchmesser von 21 mm so eingebaut, daß die Katalysatorfüllhöhe 18 cm beträgt. Man leitet kontinuierlich pro Stunde ein gasförmiges Gemisch aus 6,38 Gewichtsteilen Äthylenglykol, 2,04 Gewichtsteilen Wasser, 0,00019 Gewichtsteilen Trimethylphosphat ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (das sind 6,58 ppm P, bezogen auf das Äthylenglykolgewicht), 3465 Volumenteilen Sauerstoff und 188 000 Volumenteilen Stickstoff über den auf einer Temperatur von 300°C gehaltenen Katalysator. Das Produktgemisch wird aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom mit Wasser ausgewaschen. Aufgrund der Analyse der erhaltenen wäßrigen Lösung erhält man folgendes Ergebnis:

25

30

35

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	421,0 Gew.-Teile
Wäßrige Produkt-Lösung	=	1818,5 Gew.-Teile

Die Produkt-Lösung enthält (titrimetrisch bestimmt):

14,5 Gew.% Glyoxal = 263,7 Teile

5 (entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 67,0 % der Theorie)

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 96 Stunden werden folgende Ergebnisse erhalten:

10

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 45,32 Teile

Wäßrige Produkt-Lösung = 537,99 Teile

Die Produktlösung enthält:

15

4,74 Gew.-% Glyoxal = 25,50 Teile

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 60,2 % der Theorie)

20

Vergleichsbeispiel (kein Zusatz einer flüchtigen P-Verbindung)

25

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei man hier stündlich ein gasförmiges Gemisch aus 6,56 Gewichtsteilen Äthylenglykol, 2,10 Gewichtsteilen Wasser, 3570 Volumenteilen Sauerstoff und 188 000 Volumenteilen Stickstoff über den auf einer Temperatur von 310°C gehaltenen Katalysator leitet.

30

Man erhält folgendes Ergebnis:

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 32,01 Gew.-Teile

Wäßrige Produkt-Lösung = 360,42 Gew.-Teile

35

Die Produkt-Lösung enthält

5,61 Gew.-% Glyoxal = 20,22 Teile

5 (entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 67,6 % der Theorie)

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 73 Stunden werden folgende Ergebnisse erhalten:

10

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 40,41 Teile
Wäßrige Produkt-Lösung = 451,72 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

15

4,90 Gew.-% Glyoxal = 22,13 Teile

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 58,6 % der Theorie)

20

Beispiel 2

In einem wie in Beispiel 1 beschriebenen mit Kupferdrehspänen beschickten Röhrenreaktor wird kontinuierlich pro Stunde ein gasförmiges Gemisch aus 6,53 Teilen Äthylenglykol, 2,08 Teilen Wasser, 0,000 389 Teilen Trimethylphosphat ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (das sind 13,2 ppm P, bezogen auf das Äthylenglykolegewicht), 3465 Volumenteilen Sauerstoff und 188 000 Volumenteilen Stickstoff über den bei 310°C gehaltenen Katalysator geleitet. Man arbeitet den den Reaktor verlassenden Gasstrom wie in Beispiel 1 beschrieben auf. Dabei wird folgendes Ergebnis erhalten:

35 Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 38,84 Teile
Wäßrige Produkt-Lösung = 560,33 Teile

Die Produkt-Lösung enthält

4,40 Gew.-% Glyoxal = 24,65 Teile

5 (entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 67,9 % der Theorie)

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 1 166 Stunden wird folgendes Ergebnis erhalten:

10

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 37,43 Teile

Wäßrige Produkt-Lösung = 508,86 Teile

Die Produkt-Lösung enthält

15

4,46 Gew.-% Glyoxal = 22,70 Teile

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 64,8 % der Theorie)

20

Vergleichsbeispiel (zuviel flüchtige P-Verbindung)

In einem wie in Beispiel 1 beschriebenen mit Kupferdrehspänen beschickten Röhrenreaktor wird kontinuierlich pro Stunde ein gasförmiges Gemisch aus 6,19 Teilen Äthylenglykol, 1,97 Teilen Wasser, 0,00367 Teilen Trimethylphosphat $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (das sind 131 ppm P, bezogen auf das Äthylenglykolgewicht), 2 645 Volumenteilen Sauerstoff und 185 000 Volumenteilen Stickstoff über den bei 300°C gehaltenen Katalysator geleitet. Man arbeitet den den Reaktor verlassenden Gasstrom wie in Beispiel 1 beschrieben auf, wobei man folgendes Ergebnis erhält:

35 Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 37,63 Teile

Wäßrige Produkt-Lösung = 461,64 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

5,20 Gew.-% Glyoxal = 24,01 Teile

5 (entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 68,2 % der Theorie)

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 48 Stunden erhält man folgendes Ergebnis:

10

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 37,02 Gew.-Teile
Wäßrige Produkt-Lösung = 543,71 Gew.-Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

15

3,49 Gew.-% Glyoxal = 18,98 Teile

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol von 53,9 % der Theorie)

20

Vergleichsbeispiel (P allein im Kontakt)

Ein Gemisch aus Kupferpulver und Antimonphosphat (SbPO_4) wird durch Flamm-spritzen auf Steatitkugeln mit rauher Oberfläche von 6 mm Durchmesser aufgebracht. Der so hergestellte Katalysator enthält pro Liter Träger ca. 161 g aktive Masse der Zusammensetzung 88,6 Gewichtsprozent Cu; 0,5 Gewichtsprozent Sb und 0,097 Gewichtsprozent P. 63,03 Teile dieses Katalysators werden in einen aus V2A-Stahl konstruierten Röhrenreaktor mit 21 mm innerem Durchmesser eingebaut. Kontinuierlich wird stündlich ein gasförmiges Gemisch aus 6,75 Teilen Äthylenglykol, 2,16 Teilen Wasser, 2940 Volumenteilen Sauerstoff und 186 000 Volumenteilen Stickstoff über den bei 325°C gehaltenen Katalysator geleitet. Das Produktgemisch wird aus dem den Reaktor verlassenden Gas-

35

L

Strom mit Wasser ausgewaschen, und die so erhaltene wäßrige Lösung nach Bilanzende analysiert.

Man erhält folgendes Ergebnis:

5

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	122,31 Teile
Wäßrige Produkt-Lösung	=	969,64 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

10

7,89 Gew.-% Glyoxal	=	76,50 Teile
---------------------	---	-------------

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 66,9 % der Theorie)

15

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 48 Stunden werden folgende Ergebnisse erhalten:

20

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	124,52 Teile
Wäßrige Produkt-Lösung	=	965,78 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

25

7,01 Gew.-% Glyoxal	=	67,70 Teile
---------------------	---	-------------

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 58,1 % der Theorie)

Beispiel 3

30

Entsprechend dem vorhergehenden Vergleichsbeispiel wird ein Katalysator durch Flamm-spritzen hergestellt. Dieser Katalysator enthält pro Liter Steatitträger ca. 179 g aktive Masse der Zusammensetzung 90,2 Gewichtsprozent Cu; 0,8 Gewichtsprozent Sb und 0,08 Gewichtsprozent P. 65,92 Teile des Kata-

35

5 lysators werden in einen aus V2A-Stahl konstruierten Röhren-
 reaktor mit 21 mm innerem Durchmesser eingebaut. Kontinuier-
 lich wird jetzt stündlich ein gasförmiges Gemisch aus 6,58
 Teilen Äthylenglykol, 2,10 Teilen Wasser, 0,000196 Teilen
 5 Trimethylphosphat, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (das sind 6,59 ppm P, bezogen
 auf das Äthylenglykolegewicht), 3570 Volumenteilen Sauerstoff
 und 188 500 Volumenteilen Stickstoff über den bei 335°C ge-
 haltenen Katalysator geleitet. Das Produktgemisch wird aus
 dem den Reaktor verlassenden Gasstrom mit Wasser ausgewa-
 10 schen, und die so erhaltene wäßrige Lösung nach Bilanzende
 analysiert.

Folgende Ergebnisse werden erhalten:

15	Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	118,16 Teile
	Wäßrige Produkt-Lösung	=	439,71 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

20	17,44 Gew.-% Glyoxal	=	76,69 Teile
----	----------------------	---	-------------

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 69,4 % der Theorie)

25 Nach einer weiteren, beinahe ununterbrochenen Laufzeit von 2654 Stunden werden folgende Ergebnisse erhalten:

	Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	37,20 Teile
	Wäßrige Produkt-Lösung	=	519,97 Teile

30

Die Produkt-Lösung enthält:

	4,46 Gew.-% Glyoxal	=	23,19 Teile
--	---------------------	---	-------------

35

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 66,7 % der Theorie)

Beispiel 4

5

63,07 Teile des in Beispiel 3 beschriebenen Katalysators werden in einen aus V2A-Stahl konstruierten Röhrenreaktor mit 21 mm innerem Durchmesser eingebaut. Kontinuierlich wird jetzt stündlich ein gasförmiges Gemisch aus 6,65 Teilen Äthylenglykol, 2,12 Teilen Wasser, 0,000396 Teilen Trimethylphosphat ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (das sind 13,2 ppm P, bezogen auf das Äthylenglykolegewicht), 3250 Volumenteile Sauerstoff und 187 000 Volumenteilen Stickstoff über den bei 335°C gehaltenen Katalysator geleitet. Das Produktgemisch wird aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom mit Wasser ausgewaschen, und die so erhaltene wäßrige Lösung nach Bilanzende analysiert.

Man erhält folgendes Ergebnis:

20

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	40,39 Teile
Wäßrige Produkt-Lösung	=	426,65 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

25

5,95 Gew.-% Glyoxal	=	25,39 Teile
---------------------	---	-------------

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 67,2 % der Theorie)

30

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 428 Stunden erhält man folgendes Ergebnis:

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	39,61 Teile
Wäßrige Produkt-Lösung	=	420,32 Teile

L

J

Die Produkt-Lösung enthält:

5,44 Gew.-% Glyoxal = 22,87 Teile

5 (entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 61,7 % der Theorie)

Beispiel 5

10 65,66 Teile des in Beispiel 3 beschriebenen Katalysators werden in einen aus V2A-Stahl konstruierten Röhrenreaktor mit 21 mm innerem Durchmesser eingebaut. Kontinuierlich wird jetzt stündlich ein gasförmiges Gemisch aus 6,47 Teilen Äthylenglykol, 2,06 Teilen Wasser, 0,000771 Teilen Trimethylphosphat $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (das sind 26,3 ppm P, bezogen auf das Äthylenglykolgewicht), 3250 Volumenteilen Sauerstoff und 187 000 Volumenteilen Stickstoff über den bei 335°C gehaltenen Katalysator geleitet. Das Produktgemisch wird aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom mit Wasser ausgewaschen, und die so erhaltene wäßrige Lösung nach Bilanzende analysiert.

Man erhält folgendes Ergebnis:

25 Eingesetzte Menge an Äthylenglykol = 39,39 Teile
 Wäßrige Produkt-Lösung = 398,7 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

30 6,13 Gew.-% Glyoxal = 24,44 Teile

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 66,4 % der Theorie)

35

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 221 Stunden wird folgendes Ergebnis erhalten:

	Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	40,67 Teile
5	Wäßrige Produkt-Lösung	=	409,41 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

10	5,52 Gew.-% Glyoxal	=	22,60 Teile
----	---------------------	---	-------------

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylenglykol, von 59,4 % der Theorie)

Beispiel 6

15

64,7 Teile des in Beispiel 3 beschriebenen Katalysators werden in einen aus V2A-Stahl konstruierten Röhrenreaktor mit 21 mm innerem Durchmesser eingebaut. Kontinuierlich wird stündlich ein gasförmiges Gemisch aus 6,90 Teilen Äthylenglykol, 2,20 Teilen Wasser, 0,00206 Teilen Trimethylphosphat $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (das sind 66 ppm P, bezogen auf das Äthylenglykolgewicht, 3250 Volumenteilen Sauerstoff und 177 000 Volumenteilen Stickstoff über den bei 335°C gehaltenen Katalysator geleitet. Das Produktgemisch wird aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom mit Wasser ausgewaschen, und die so erhaltene wäßrige Lösung nach Bilanzende analysiert.

20

25

Man erhält folgendes Ergebnis:

30	Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	41,37 Teile
	Wäßrige Produkt-Lösung	=	487,07 Teile

Die Produkt-Lösung enthält:

35	5,28 Gew.-% Glyoxal	=	25,72 Teile
----	---------------------	---	-------------

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes
Äthylenglykol, von 66,5 % der Theorie)

Nach einer weiteren, ununterbrochenen Laufzeit von 48 Stunden
5 erhält man folgendes Ergebnis:

Eingesetzte Menge an Äthylenglykol	=	124,87 Teile
Wässrige Produkt-Lösung	=	1110,88 Teile

10 Die Produkt-Lösung enthält:

6,34 Gew.-% Glyoxal	=	70,34 Teile
---------------------	---	-------------

(entspricht einer Glyoxalausbeute, bezogen auf eingesetztes
15 Äthylenglykol, von 60,3 % der Theorie)

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glyoxal durch Dampfphasen-oxidation von Äthylenglykol mit einem Sauerstoff enthal-
5 tendem Gas in Gegenwart von Kupfer enthaltenden Oxi-
dationskatalysatoren bei erhöhter Temperatur, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man die Dampfphasenoxidation in Gegen-
wart einer unter den Reaktionsbedingungen flüchtigen
Phosphorverbindung durchführt, wobei die Phosphormenge
10 (berechnet P), bezogen auf die Gewichtsmenge an Äthy-
lenglykol, 1 bis 100 ppm beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man die unter den Reaktionsbedingungen flüchtige Phos-
15 phorverbindung dem der Dampfphasenoxidation zuzufüh-
renden Äthylenglykol zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Phosphormenge (berechnet P) bezogen auf die Gewichts-
20 menge an Äthylenglykol, 2 bis 25 ppm beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als unter den Reaktionsbedingungen flüchtige Phos-
phorverbindung Trimethylphosphat, Triäthylphosphat, Tri-
25 -isopropylphosphat, Tri-n-propylphosphat, Trimethylphos-
phit, Triäthylphosphit, Triäthylphosphinoxid, Methylphos-
phonsäurediäthylester, Methylphosphonsäuredimethylester
oder Äthylphosphonsäurediäthylester verwendet.

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A, D	<p><u>DE - A1 - 2 634 439</u> (AMERICAN CYANAMID)</p> <p>* Anspruch 1 *</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p><u>GB - A - 1 272 592</u> (LAPORTE CHEMICALS)</p> <p>* Anspruch 1 *</p>	1	<p>C 07 C 47/127</p> <p>C 07 C 45/29</p>
D	<p>& <u>DE - A - 1 923 048</u></p> <p style="text-align: center;">----</p>	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			<p>C 07 C 45/29</p> <p>C 07 C 47/127</p>
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	31-10-1979	KNAACK	